

明細書

フィルタ触媒の製造方法

技術分野

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除去し、排気ガスを浄化するフィルタ触媒を製造する製造方法に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、パティキュレートが含まれている。パティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。

パティキュレートの除去には、フィルタ触媒が用いられている。従来のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する多孔質セラミックスよりなる触媒担体基材上に、アルミナ等よりなる担持層と担持層に担持された触媒金属とからなる触媒層を形成した構造を有している。そして、触媒担体基材の連続した細孔により形成された通気孔を排気ガスが通過するときに、パティキュレートを捕捉し、分解する。このとき、フィルタ触媒に排気ガスが通過するだけの通気孔が形成されていないと、捕捉したパティキュレートが堆積して通気孔を塞ぎ、排気ガスの通過時に圧損が増加する。圧損を低減するために通気孔の開口径を大きくすると、パティキュレートを捕捉できなくなる。

従来のフィルタ触媒は、アルミナ等のコーティングスラリーを調製し、このコーティングスラリーを触媒担体基材に塗布し、乾燥・焼成させること（コーティング）で担持層を形成し、その後触媒成分を担持させて製造されている。たとえば、特開平９－１７３８６６号公報や特開平９－２２０４２３号公報に記載されている。

特開平９－１７３８６６号公報には、触媒担体基材をアルミナスラリー中に浸漬して引き上げた後、エアークリーナーで過剰なアルミナスラリーを吸引するあるいは圧縮エアーで吹き払うことでコーティングを行う製造方法が示されている。

特開平９－２２０４２３号公報には、軸方向を鉛直方向に配設した触媒担体基材の上端からコーティングスラリーを流し込むあるいは下端からコーティングス

ラリーを押し上げることでスラリーを塗布し、下端側を減圧して過剰なスラリーを吸引するあるいは上端側を加圧してコーティングスラリーを押し流すことでコーティングを行う製造方法が開示されている。

しかしながら、上記各公報に記載の製造方法では、製造された触媒層が通気孔の開口径を狭くしたり、触媒担体基材の細孔を閉塞するという問題があった。具体的には、コーティングスラリーが塗布された触媒担体基材からの過剰なコーティングスラリーの除去が触媒担体基材の両端部に一度に大きな圧力差を付与することで行われている。このような方法では、コーティングスラリーを構成するアルミナ等の粒子が触媒担体基材の細孔内で不均一に存在することとなる。そして、この状態で乾燥・焼成されるため、製造された触媒層が通気孔の開口径を狭くしたり閉塞するようになる。

また、触媒担体基材の細孔が小さいため、コーティングスラリーを構成する粒子の粒径が大きくなると、得られる触媒層の通気孔が閉塞されることとなる。さらに、コーティングスラリーを構成する粒子の粒径が大きくなると、触媒担体基材の細孔の内部にコーティングスラリーが分布しなくなり、触媒担体基材の表面に触媒層が形成されることとなる。すなわち、触媒担体基材の表面に触媒層が形成され、この触媒層が触媒担体基材の細孔を閉塞し、フィルタ触媒として十分な通気性が確保されなくなる。通気性が確保されなくなると、圧損が高くなりエンジンに負担がかかるようになる。

発明の開示

本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を製造することができるフィルタ触媒の製造方法を提供することを課題とする。

本発明者らはフィルタ触媒の製造方法について検討を重ねた結果、触媒層を形成するためのコーティングスラリーを触媒担体基材に塗布した後であり過剰なコーティングスラリーを取り除くときに圧力差による吸引を繰り返すことで触媒担体基材の細孔内にも均一にコーティングスラリーをコートできることを見出した。

すなわち、本発明のフィルタ触媒の製造方法は、無機酸化物粉末を分散したコーティングスラリーを調製し、コーティングスラリーを軸方向にのびる複数のセ

ルを有する多孔質材よりなる触媒担体基材に塗布する工程と、コーティングスラリーが塗布された触媒担体基材から過剰なコーティングスラリーを除去する工程と、コーティングスラリーを乾燥・焼成する工程と、を有するフィルタ触媒の製造方法において、過剰なコーティングスラリーの除去が、触媒担体基材の軸方向の一方の端部と他方の端部との間に圧力差を付与した状態で保持する工程と、触媒担体基材の一方の端部と他方の端部とを同じ圧力状態で保持する工程と、を繰り返し施すことで行われることを特徴とする。

触媒担体基材の両端部に圧力差を付与した状態で保持する工程において、触媒担体基材の両端部に付与される圧力差は、1 K P a 以上であることが好ましい。

コーティングスラリーに分散した無機酸化物粉末は、粒径累積分布の70%粒径値(D70)が1 μ m以下であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、触媒担体基材の端面を示した上面図である。

図2は、1～20 μ mの細孔径の気孔率を示したグラフである。

図3は、20～70 μ mの細孔径の気孔率を示したグラフである。

図4は、実施例1のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図5は、比較例1のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図6は、比較例2のフィルタ触媒の拡大断面図である。

図7は、実施例および比較例のフィルタ触媒の圧損の測定結果を示したグラフである。

図8は、実施例および比較例のフィルタ触媒の細孔と圧損との関係を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、前記発明をさらに具体的に示した発明やこれら発明の実施の形態について説明する。

(発明の実施の形態)

本発明のフィルタ触媒の製造方法は、無機酸化物粉末を分散したコーティングスラリーを調製し、コーティングスラリーを軸方向にのびる複数のセルを有する多孔質材よりなる触媒担体基材に塗布する工程と、コーティングスラリーが塗布

された触媒担体基材から過剰なコーティングスラリーを除去する工程と、コーティングスラリーを乾燥・焼成する工程と、を有する。本発明の製造方法は、多孔質材よりなる触媒担体基材の表面上に担持層が形成されこの担持層に触媒金属が担持されてなる触媒層が形成されたフィルタ触媒を製造することができる。

本発明の製造方法は、過剰なコーティングスラリーの除去が、触媒担体基材の軸方向の一方の端部と他方の端部との間に圧力差を付与した状態で保持する工程と、触媒担体基材の一方の端部と他方の端部とを同じ圧力状態で保持する工程と、を繰り返し施すことで行われる。すなわち、過剰なコーティングスラリーの除去が圧力差を用いた吸引を繰り返し行うことよりなることで、コーティングスラリーが触媒担体基材の細孔の内部にも塗布されることとなる。そして、その後の工程で、乾燥焼成されることで、触媒担体基材の表面に均一な厚さで触媒層を形成できるようになる。

触媒担体基材の軸方向の一方の端部と他方の端部との間に圧力差を付与した状態とは、触媒担体基材の軸方向にのびる複数のセルの両端部に圧力差が生じさせた状態である。圧力差が付与されると、圧力の高い端部から低い端部に向かってコーティングスラリーが吸引される。なお、圧力差は、相対的な圧力差であり、両端部の圧力がいずれも大気圧より高くても、低くても何ら問題はない。一方の端部を大気圧に、他方の端部を大気圧より低い圧力とすることがより好ましい。

触媒担体基材の両端部に圧力差を付与した状態で保持する工程において、触媒担体基材の両端部に付与される圧力差は、1 K P a 以上であることが好ましい。すなわち、圧力の高い側の端部の圧力と低い側の端部の圧力との差が1 K P a 以上であることが好ましい。圧力差が1 K P a 未満となると圧力差が小さく、コーティングスラリーの吸引に時間がかかるようになる。より好ましくは、1 0 K P a 以上である。また、圧力差の上限は特に限定されないが、過剰に大きくなると、コーティングにより得られる無機酸化物の偏析の原因となる。好ましくは1 0 0 K P a 以下である。

コーティングスラリーに分散した無機酸化物粉末は、粒径累積分布の7 0 % 粒径値 (D 7 0) が1 μ m 以下であることが好ましい。コーティングスラリーを構成する無機酸化物粉末の粒径を規制することで、触媒層の細孔径を規制すること

ができる。すなわち、小さな粒径の無機酸化物粉末からなるコーティングスラリーは、触媒担体基材の細孔の内部にまで容易に侵入できるため、圧力差を用いた吸引を繰り返すと細孔の内表面も含めた触媒担体基材の表面に均一な厚さで塗布されるようになる。本発明において無機酸化物粉末の粒径分布は、粒度分布測定装置を用いて得られる。

本発明の製造方法は、触媒担体基材に塗布されたコーティングスラリーから過剰なコーティングスラリーの除去を上記工程を繰り返して行う以外は、従来のフィルタ触媒の製造方法と同様にして製造することができる。

コーティングスラリーを構成する無機酸化物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 などの遷移金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物やこれらの複合酸化物の一種以上をあげることができる。

本発明の製造方法は、触媒金属を担持させる工程を有する。触媒金属は、フィルタ触媒において捕捉したパーティキュレートを燃焼する物質である。触媒金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Ag、Au等の貴金属の少なくとも一種をあげることができる。触媒金属の担持は、触媒金属溶液を調製し、この溶液に上記各工程を施して製造された表面上に担持層が形成された触媒担体基材を浸漬し、乾燥焼成する方法や、コーティングスラリーに触媒金属を分散させて担持層とともに触媒層を形成する方法などの方法で担持することができる。

本発明の製造方法において、コーティングスラリーのコート量は、触媒担体基材の（見かけの）容積1リットルあたりのコート量（酸化物粒子換算）が、50～150gであることが好ましい。コーティングスラリーのコート量は、コーティングの前後の重量から求めた。

触媒担体基材は、触媒層がその表面に形成されるものであり、触媒層を形成したときに所望の細孔径の細孔を形成できる基材であれば特に限定されるものではない。触媒担体基材は、20 μm 以上の細孔径の細孔を40%以上の気孔率で有することが好ましく、さらに10 μm 以上の細孔径の細孔を50%以上の気孔率で有することが好ましい。なお、触媒担体基材の細孔の細孔径の上限は、特に限定されるものではないが、過剰に大きくなると触媒層に所望の大きさの細孔径を

形成することが困難になる。

触媒担体基材は、多孔質材よりなり、軸方向に伸びる多数のセルを有する構成を有していればよく、従来のフィルタ触媒において触媒担体基材として用いられている基材を用いることができる。たとえば、コーディエライト、SiC、その他の耐熱性のセラミックスよりなるウォールフローDPF（ディーゼルパティキュレートフィルタ）、セラミックスフォームフィルタ、メタル不織布DPFを用いることができる。より好ましくは、コーディエライト製のウォールフローDPFである。

コーティングスラリーの触媒担体基材の表面への塗布は、コーティングスラリーに触媒担体基材を浸漬する方法、軸方向の端部からコーティングスラリーをそれぞれのセルに注入する方法等の方法を用いて行うことができる。

コーティングスラリーが塗布された触媒担体基材からの過剰なコーティングスラリーの除去は、触媒担体基材の両端部に圧力差を付与できる装置を用いて行うことができる。すなわち、少なくとも触媒担体基材の端部の少なくとも一方の圧力を変化させることができる装置を用いて過剰なコーティングスラリーの除去が行われる。

過剰なコーティングスラリーの除去時に、触媒担体基材の両端に圧力差を付与して保持する保持時間および圧力差を付与せずに保持する保持時間は、特に限定されるものではない。好ましくは、それぞれ5～180秒であり、より好ましくは、5～30秒である。

過剰なコーティングスラリーの除去された触媒担体基材は、乾燥した後に焼成することで担持層あるいは触媒層が形成できる。コーティングスラリーの乾燥は、焼成中にコーティングスラリーの水分（あるいは分散媒）がコーティングスラリーが塗布されてなる塗布層を破損することを抑える。焼成は、触媒担体基材の表面のコーティングスラリーが多孔質の酸化物層（担持層あるいは触媒層）を形成できる温度および時間で行われる。

実施例

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

本発明の実施例としてフィルタ触媒の製造を行った。

(実施例 1)

まず、アルミナ (Al_2O_3) 粉末 1500 g、水 2000 g を秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してコーティングスラリーを調製した。なお、アルミナ粉末の粒径累積分布の 70% 粒径値 (D_{70}) は、 $0.9 \mu\text{m}$ であった。

本発明において D_{70} の測定は、粒度分布測定装置 (堀場製作所製、商品名: LA500) を用いて行われた。粒度分布測定装置による測定は、純水約 300 ml 中に 0.1 g の試料を懸濁させた懸濁液を調製し、この懸濁液に超音波を 10 分間照射して測定試料を十分に分散させた後に行われた。

つづいて、コーティングスラリーを触媒担体基材にコーティングした。

触媒担体基材は、厚さが $300 \mu\text{m}$ のセル壁で区画された軸方向に伸びるセルを 48 セル/ cm^2 (約 300 セル/ inch^2) で有する略円柱状の見かけの容積が 2 リットルのコーディエライト製の触媒担体基材 (デンソー製) である。この触媒担体基材は、 $20 \mu\text{m}$ 以上の細孔径の細孔を 40% 以上の気孔率で有している。この触媒担体基材 1 は、各セルの両端部に形成された 2 つの開口部のうち 1 つは、封止材 2 によって交互に封止されている。つまり、多数あるセルのうち、約半数のものは一方の端面において開口し、残りのものは他方の端面において開口している。触媒担体基材 1 の端面において、封止されたセル 2 と開口したセル 3 とが交互に並んでいる。従って、触媒担体基材 1 の端面は、市松模様状になっている。触媒担体基材 1 の端面を図 1 に示した。

コーティングスラリーの触媒担体基材へのコーティングは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なコーティングスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なコーティングスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の端部を (大気圧 - 10 KPa) の圧力として両端の圧力差が 10 KPa となるようにした状態で 5 ~ 30 秒間保持してコーティングスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し 5 ~ 30 秒間保持する圧力変動を繰り返すこととなされた。この圧力変動は、触媒担体基材にコートされたコーティングスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時における圧力変動は、両端部の

それぞれの端部側からスラリーの吸引を行ったため2回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

コーティングされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持されていた。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレート燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO_x吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、実施例1のフィルタ触媒が製造された。

(実施例2)

過剰なコーティングスラリーの除去時に触媒担体基材に付与される圧力が異なる以外は、実施例1と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

まず、アルミナ粉末1500g、水2000gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。なお、アルミナ粉末のD₇₀は、0.9μmであった。

コーティングスラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコーティングした。コーティングスラリーの触媒担体基材へのコーティングは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なコーティングスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なコーティングスラリーの除去は、一方の端部側を開放した状態で他方の端部側を152.0KPa(1.5atm)に加圧した状態で5～30秒間保持してコーティングスラリーを一方の端部から吐出し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5～30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされ

た。この圧力変動は、触媒担体基材にコートされたコーティングスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、両端部のそれぞれの端部側からスラリーの吸引を行い、圧力変動は3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

コーティングされた触媒担体基材の重さを測定したところ、コーティングスラリーのコート前の重さより300g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持されていた。

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレート燃焼をおこなう。

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO_x吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、実施例2のフィルタ触媒が製造された。

(比較例1)

過剰なスラリーの除去をエアブローとした以外は実施例1と同様にして本比較例のフィルタ触媒を製造した。

まず、アルミナ粉末1500g、水2000gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。なお、アルミナ粉末の粒径累積分布のD₇₀は、0.9μmであった。

コーティングスラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコーティングした。コーティングスラリーの触媒担体基材へのコーティングは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なコーティングスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なコーティングスラリーの除去は、一方の端部に加圧したエア

を506.5 KPa (5 atm) でセルののびる方向で吹き付けることで行われた。このエアブローは、触媒担体基材にコートされたコーティングスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

コーティングされた触媒担体基材の重さを測定したところ、コーティングスラリーのコート前の重さより300 g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150 gの担持量でアルミナが担持されていた。

そして、1.5 g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3 gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレート燃焼をおこなう。

そして、50 g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7 g (0.1 mol) の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO_x吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例1のフィルタ触媒が製造された。

(比較例2)

本比較例は、コーティングスラリーのアルミナ粉末の粒度が大きい以外は実施例1と同様にして本比較例のフィルタ触媒を製造した。

まず、アルミナ粉末1500 g、水2000 gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。なお、アルミナ粉末のD₇₀は、5 μmであった。

コーティングスラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコーティングした。コーティングスラリーの触媒担体基材へのコーティングは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なコーティングスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なコーティングスラリーの除去は、一方の端部を大気圧に他方の

端部を（大気圧－10 KPa）の圧力として両端の圧力差が10 KPaとなるようにした状態で5～30秒間保持してコーティングスラリーを吸引し、その後、他方の端部の圧力を大気圧に戻し5～30秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材にコートされたコーティングスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、両端部のそれぞれの端部側からスラリーの吸引を行い、圧力変動は5回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

コーティングされた触媒担体基材の重さを測定したところ、コーティングスラリーのコート前の重さより300 g増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150 gの担持量でアルミナが担持されていた。

そして、1.5 g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3 gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレート燃焼をおこなう。

そして、50 g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7 g（0.1 mol）の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO_x吸蔵成分としてはたらく。

以上の手順により、比較例2のフィルタ触媒が製造された。

（評価）

実施例および比較例のフィルタ触媒の細孔構造を水銀ポロシメータ（島津製作所製、商品名：オートポアー9200）を用いて測定した。測定結果を表1に示した。なお、細孔構造の測定における水銀ポロシメータの操作は、0～200 MPaの間で水銀圧入圧力を上昇させていくことで行われた。

【表 1】

| | 細孔径における気孔率 (%) | | | | | | | | |
|-------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | 1~5 (μm) | 5~10 (μm) | 10~20 (μm) | 1~20 (μm) の合計 | 20~40 (μm) | 40~70 (μm) | 70~150 (μm) | 150~300 (μm) | 1~300 μm の合計 |
| 実施例 1 | 1. 80 | 1. 91 | 8. 82 | 12. 53 | 22. 64 | 5. 39 | 2. 98 | 2. 65 | 46. 19 |
| 実施例 2 | 2. 09 | 2. 02 | 9. 18 | 13. 29 | 21. 90 | 5. 22 | 3. 11 | 2. 90 | 46. 42 |
| 比較例 1 | 1. 12 | 1. 76 | 7. 81 | 10. 69 | 20. 58 | 6. 38 | 3. 57 | 2. 76 | 43. 98 |
| 比較例 2 | 0. 98 | 1. 55 | 7. 21 | 9. 74 | 22. 46 | 9. 12 | 4. 81 | 3. 56 | 49. 69 |

表 1 において示された実施例および比較例のフィルタ触媒の気孔率を $20\ \mu\text{m}$ 以下と $20\ \mu\text{m}$ 以上で分け、図 2 および 3 に示した。図 2 には $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の細孔径の気孔率を、図 3 には $20\sim 70\ \mu\text{m}$ の細孔径の気孔率を示した。

表 1 および両図から、各実施例のフィルタ触媒は $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の径の細孔が多く存在し、 $20\sim 70\ \mu\text{m}$ の径の細孔が少ないことがわかる。

具体的には、各実施例のフィルタ触媒は、図 4 に示したように、触媒担体基材の細孔の大きさによらずに、細孔の内部にまで均一な厚さの触媒層が形成されている。これにより、触媒担体基材の $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の径の細孔は触媒層により細孔径が小さくなり、触媒担体基材の $20\ \mu\text{m}$ 以上の径の細孔は触媒層により細孔径が小さくなり $20\ \mu\text{m}$ 以下の径の細孔となった。

これに対して、各比較例のフィルタ触媒は、 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の径の細孔が少なく、かつ $20\sim 70\ \mu\text{m}$ の径の細孔が多く存在している。

具体的には、比較例 1 のフィルタ触媒は、図 5 に示したように、触媒担体基材の $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の径の細孔は触媒層により細孔が閉塞し、触媒担体基材の $20\ \mu\text{m}$ 以上の径の細孔は触媒層が薄く $20\ \mu\text{m}$ 以上の径の細孔として残存した。さらに、比較例 2 のフィルタ触媒は、図 6 に示したように、触媒担体基材の $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の径の細孔はその開口部に形成された触媒層により細孔が閉塞し、触媒担体基材の $20\ \mu\text{m}$ 以上の径の細孔はその開口部に触媒層が存在するが $20\ \mu\text{m}$ 以上の径の細孔として残存した。なお、図 5 および図 6 は、図 4 のセル壁の拡大断面図と同じ断面を示した図である。

(圧損の測定)

つづいて、実施例および比較例のフィルタ触媒の圧損の測定を行った。

まず、排気量が 2 リットルの加給式直噴ディーゼルエンジンを有する車両の排気系に（圧損を測定される）フィルタ触媒を設置した。このとき、排気系のフィルタ触媒の前後には圧力センサが取り付けられている。そして、 $2000\ \text{rpm}$ の回転数でトルクが $30\ \text{N}\cdot\text{m}$ の定常運転を 2 時間行った。この条件におけるパーティキュレートの堆積量はフィルタ触媒の見かけの堆積 1 リットルあたり 3 g である。2 時間後、すなわちフィルタ触媒の見かけの体積 1 リットルあたり 3 g のパーティキュレートが堆積した時点での圧損を測定し、測定結果を図 7 に示した。

なお、圧損は、フィルタ触媒の前後の二つの圧力センサにおいて測定された圧力の差から求めた。

図 7 より、各実施例のフィルタ触媒は、各比較例のフィルタ触媒と比較して圧損が低くなっていることが確認された。すなわち、各実施例のフィルタ触媒は、細孔が連続してなる排気ガスが通過する連通孔が残存している。これに対して、各比較例のフィルタ触媒は、連通孔が触媒層により閉塞し、さらに堆積したパティキュレートが連通孔を閉塞させて圧損を上昇させている。

この圧損の測定結果とフィルタ触媒の細孔の細孔径ごとの気孔率との関係を表 2 および図 8 に示した。

【表 2】

| | 圧損 (K P a) | 細孔径における気孔率 (%) | | | |
|-------|---------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | 1 ~ 2 0 (μ m) | 2 0 ~ 7 0 (μ m) | 7 0 ~ 3 0 0 (μ m) | 1 ~ 3 0 0 μ m の合計 |
| 実施例 1 | 4 . 1 2 | 1 2 . 5 3 | 2 8 . 0 3 | 5 . 6 3 | 4 6 . 1 9 |
| 実施例 2 | 3 . 8 9 | 1 3 . 2 9 | 2 7 . 1 1 | 6 . 0 1 | 4 6 . 4 2 |
| 比較例 1 | 4 . 9 6 | 1 0 . 6 9 | 2 6 . 9 6 | 6 . 3 3 | 4 3 . 9 8 |
| 比較例 2 | 5 . 8 1 | 9 . 7 4 | 3 1 . 5 8 | 8 . 3 7 | 4 9 . 6 9 |

図 8 に示したように、全ての細孔の気孔率がわずかに上昇しても、フィルタ触媒の圧損が大幅に上昇している。すなわち、フィルタ触媒の全体の気孔率と圧損とは相関関係を有していないことがわかる。

そして、フィルタ触媒の 2 0 ~ 7 0 μ m の径の細孔の気孔率および 7 0 ~ 2 0 0 μ m の径の細孔の気孔率が上昇し、かつ 1 ~ 2 0 μ m の径の細孔の気孔率が減少するにつれて圧損が高くなっている。すなわち、2 0 μ m 以上の径の細孔の気孔率が上昇し 2 0 μ m 未満の径の細孔の気孔率が減少することで圧損が上昇しており、2 0 μ m 未満の径の細孔の気孔率と圧損とが相関関係を有していることがわかる。すなわち、実施例 1 および 2 のフィルタ触媒は、1 ~ 2 0 μ m の径の細孔が存在していることから、触媒担体基材の細孔内の表面にも触媒層が形成されたことがわかる。すなわち、触媒担体基材の細孔内も含む表面にコーティングス

ラリーを均一な厚さでコートできていることがわかる。この結果、触媒担体基材の細孔が閉塞されずに通気性が十分に確保されたフィルタ触媒となっている。

各実施例のフィルタ触媒は、パティキュレートの堆積による圧損の上昇が小さいことから、ディーゼルエンジンに高い負荷をかけることなくパティキュレートを捕捉することができる。このため、より多くの量のパティキュレートを捕捉、処理できる効果を有する。

請求の範囲

1. 無機酸化物粉末を分散したコーティングスラリーを調製し、該コーティングスラリーを軸方向にのびる複数のセルを有する多孔質材よりなる触媒担体基材に塗布する工程と、

該コーティングスラリーが塗布された該触媒担体基材から過剰な該コーティングスラリーを除去する工程と、

該コーティングスラリーを乾燥・焼成する工程と、
を有するフィルタ触媒の製造方法において、

過剰な該コーティングスラリーの除去が、

該触媒担体基材の軸方向の一方の端部と他方の端部との間に圧力差を付与した状態で保持する工程と、

該触媒担体基材の一方の該端部と他方の該端部とを同じ圧力状態で保持する工程と、

を繰り返し施すことで行われることを特徴とするフィルタ触媒の製造方法。

2. 前記触媒担体基材の両端部に圧力差を付与した状態で保持する工程において、該触媒担体基材の該両端部に付与される圧力差は、1 K P a 以上である請求項 1 記載のフィルタ触媒の製造方法。

3. 前記コーティングスラリーに分散した前記無機酸化物粉末は、粒径累積分布の 70 % 粒径値 (D 70) が 1 μ m 以下である請求項 1 記載のフィルタ触媒の製造方法。

図1

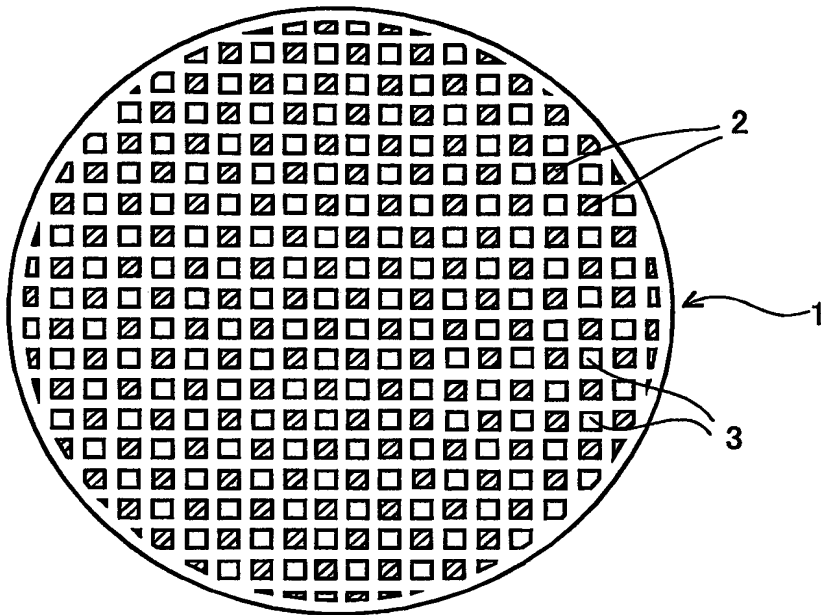


図2

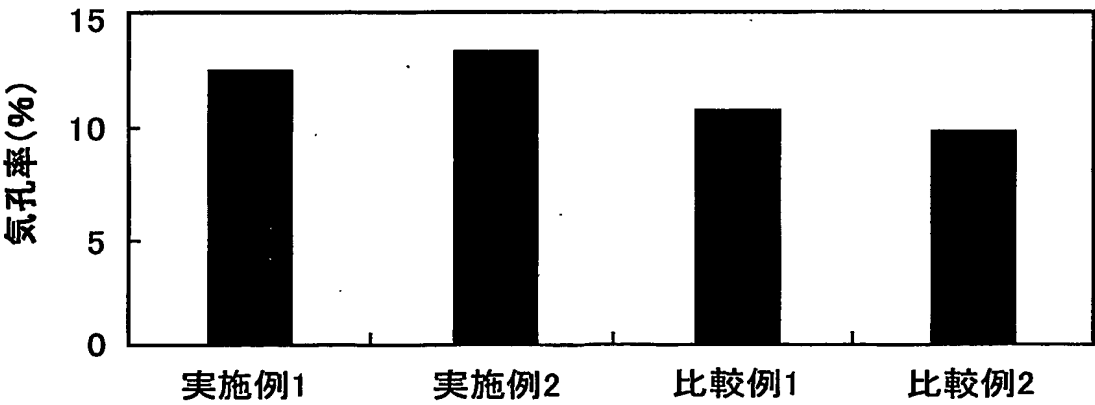


図3

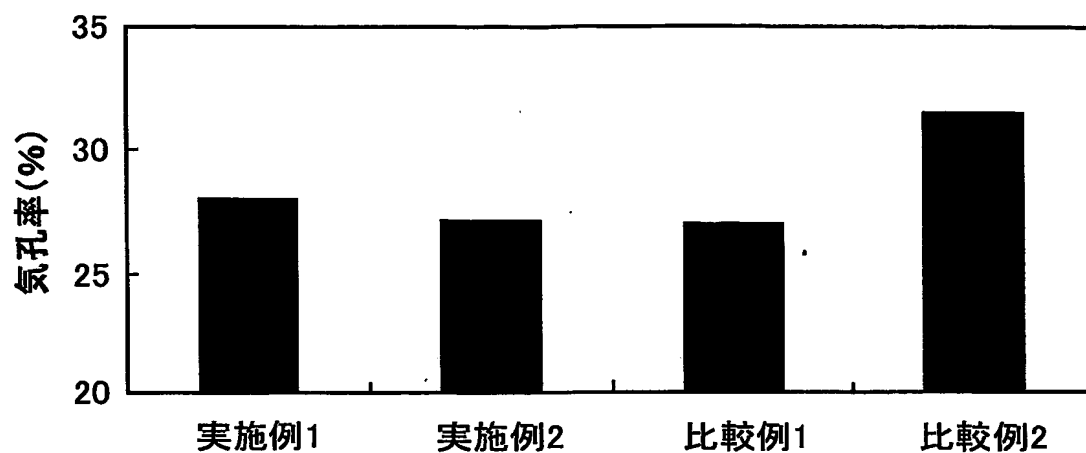


図4

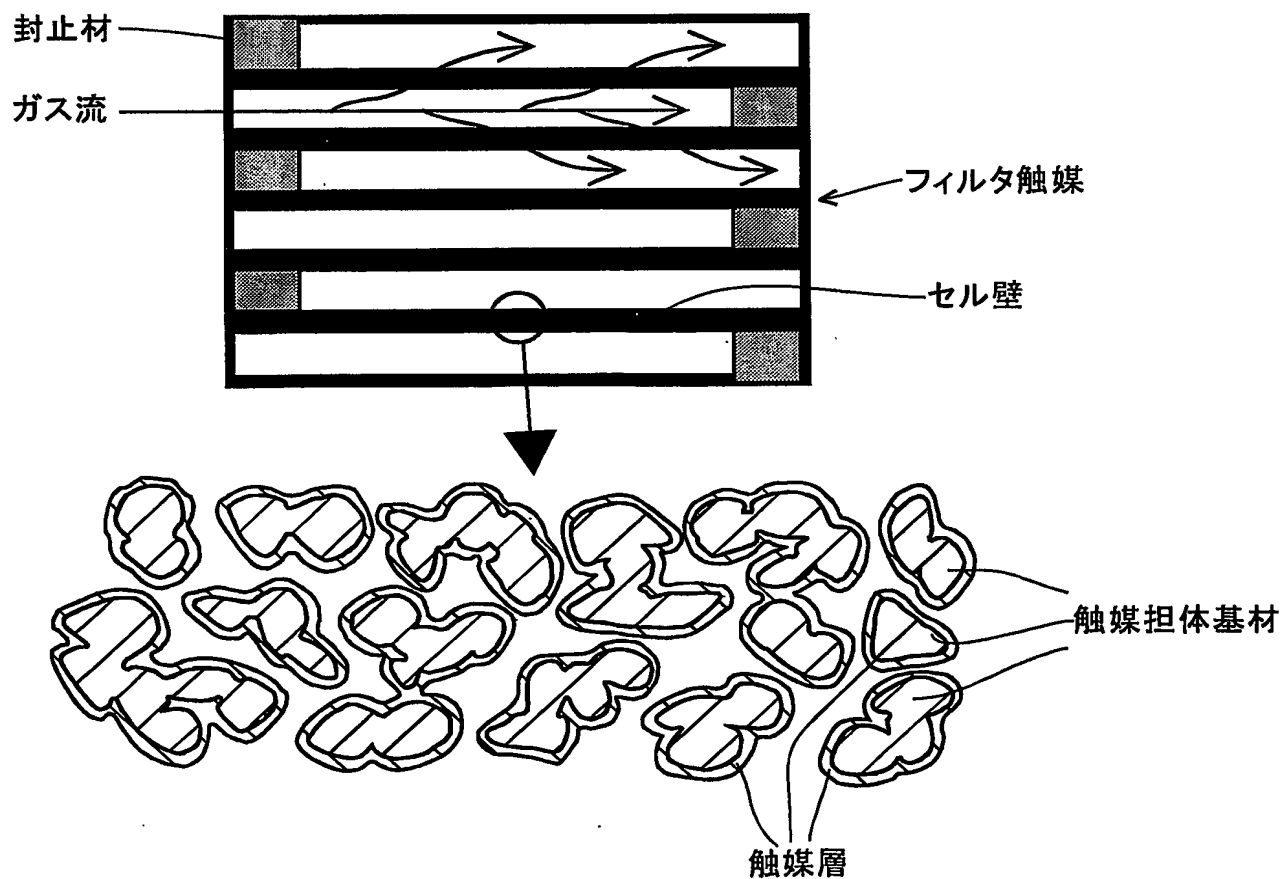


図5

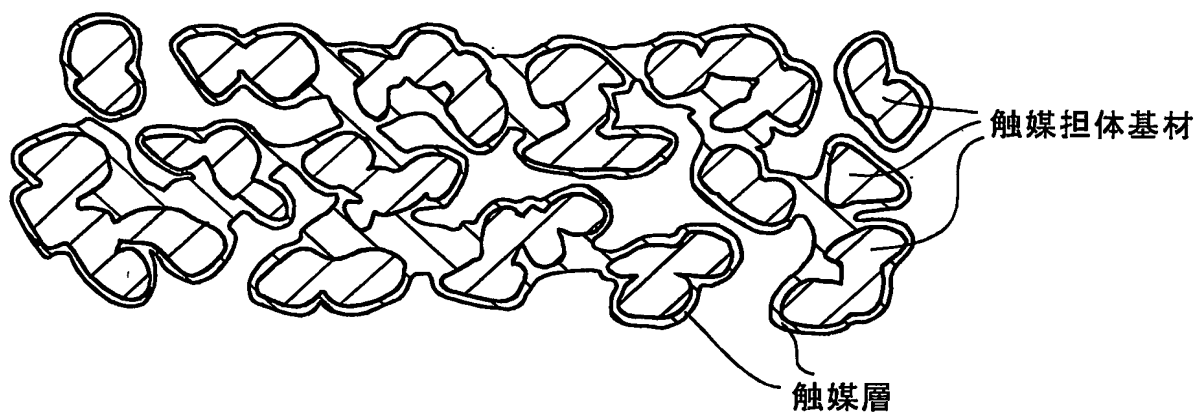


図6

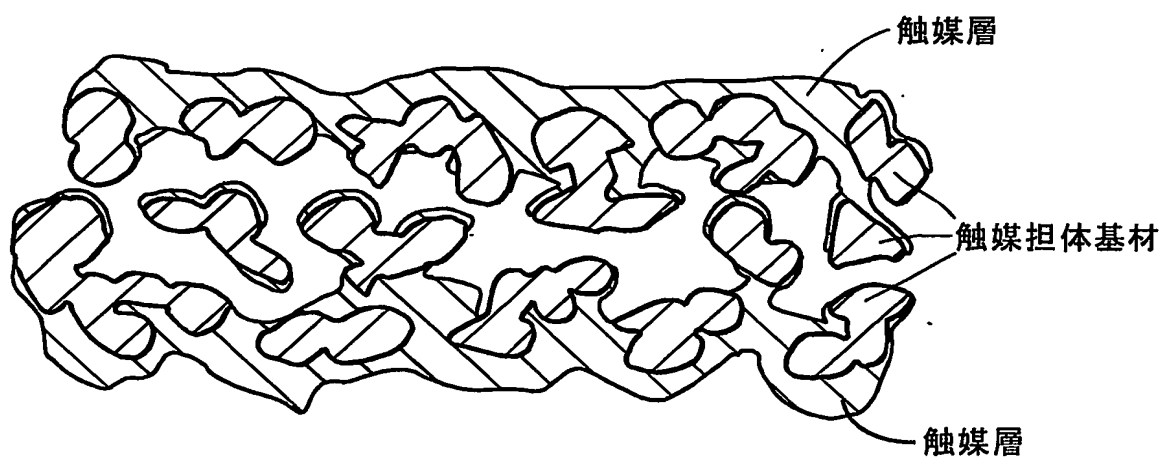


図7

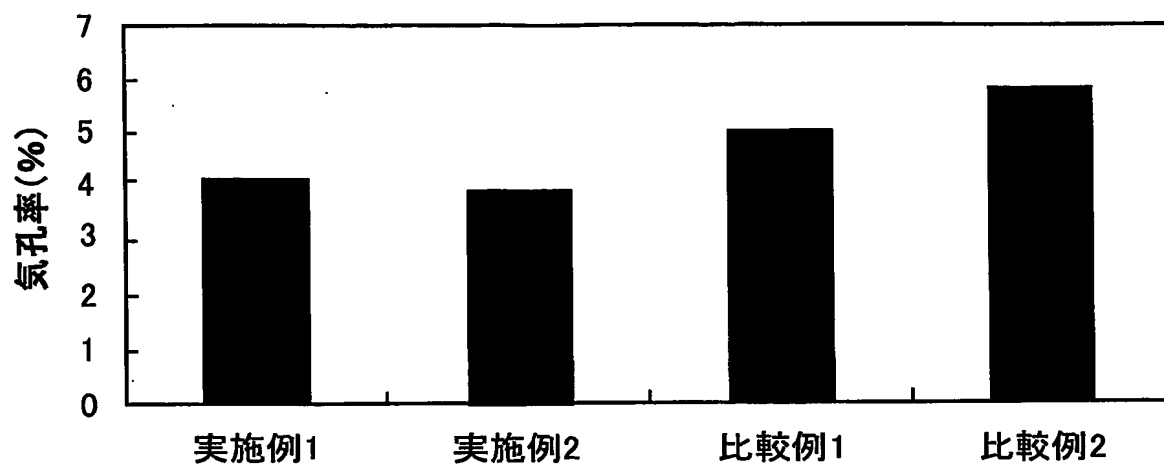
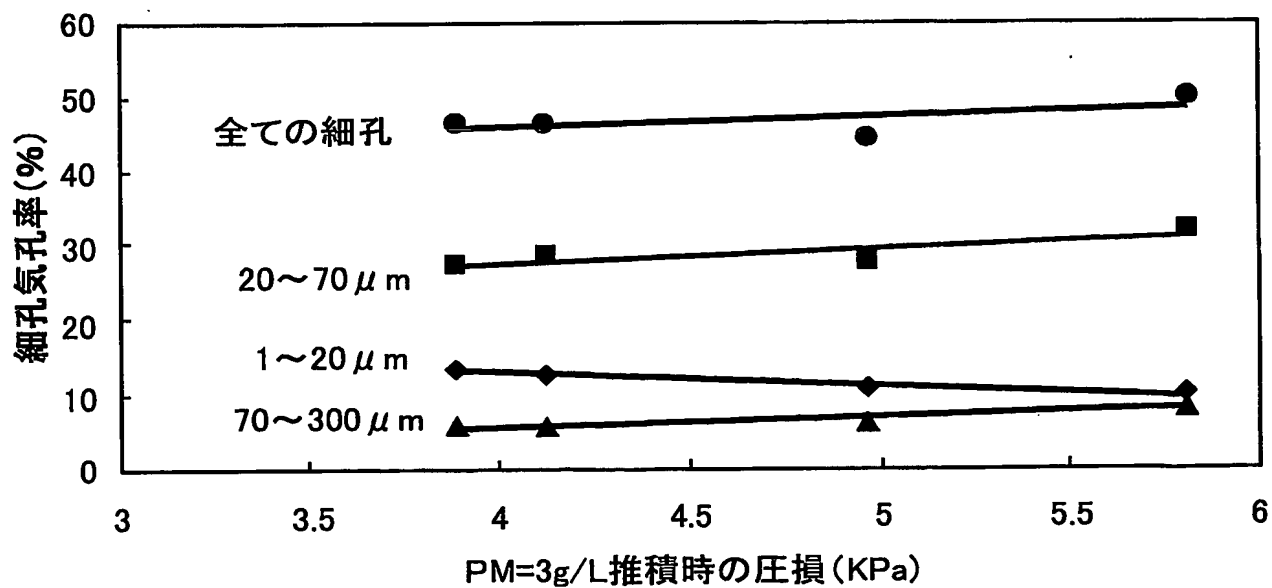


図8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B01D39/14, B01J35/04, 37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01D39/14, B01J35/04, 37/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2003-236392 A (Toyota Motor Corp.), 26 August, 2003 (26.08.03), Full text (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 2003-161137 A (Toyota Motor Corp.), 06 June, 2003 (06.06.03), Claims; Par. Nos. [0015], [0016], [0027] to [0033] (Family: none) | 1-3 |
| A | JP 2000-202307 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Full text (Family: none) | 1-3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2005 (26.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002528

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 9-220423 A (Nippon Soken, Inc.), 26 August, 1997 (26.08.97), Par. Nos. [0010], [0011], [0019] to [0022] (Family: none) | 1-3 |
| P,A | JP 2004-97958 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims (Family: none) | 1-3 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01D39/14, B01J35/04, 37/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01D39/14, B01J35/04, 37/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2003-236392 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.08.26, 全文 (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | JP 2003-161137 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.06.06, 【特許請求の範囲】 , 段落【0015】 , 【0016】 , 【0027】 - 【0033】 (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | JP 2000-202307 A (日産自動車株式会社) 2000.07.25, 全文 (ファミリーなし) | 1-3 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4Q

8822

服部 智

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

| C (続き) . . . 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 9-220423 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1997. 08. 26, 段落【0010】 , 【0011】 , 【0019】 - 【0022】 (ファミリーなし) | 1-3 |
| P, A | JP 2004-97958 A (日産自動車株式会社) 2004. 04. 02, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし) | 1-3 |